

PCT/JP03/16697

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

25.12.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

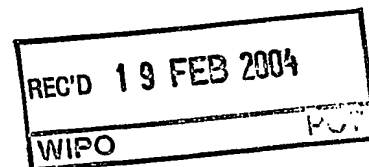
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 2月21日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-043920

[ST. 10/C]: [JP2003-043920]

出 願 人
Applicant(s): 東レ株式会社

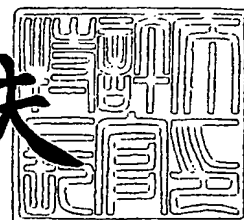


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 2月 6日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 45B02980-A
【提出日】 平成15年 2月21日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H05K 9/00
【発明者】

【住所又は居所】 愛媛県伊予郡松前町大字筒井 1 5 1 5 番地 東レ株式会社
社愛媛工場内

【氏名】 尾原 春夫

【発明者】

【住所又は居所】 愛媛県伊予郡松前町大字筒井 1 5 1 5 番地 東レ株式会社
社愛媛工場内

【氏名】 本間 雅登

【発明者】

【住所又は居所】 愛媛県伊予郡松前町大字筒井 1 5 1 5 番地 東レ株式会社
社愛媛工場内

【氏名】 石橋 壮一

【特許出願人】

【識別番号】 000003159

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋室町 2 丁目 2 番 1 号

【氏名又は名称】 東レ株式会社

【代表者】 榊原 定征

【電話番号】 077-533-8175

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005186

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】

要約書 1

【プルーフの要否】

要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 積層体およびその製造方法並びに積層体を用いた一体化成形品

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 熱硬化性のマトリクス樹脂に連続した強化繊維が層状に配置された熱硬化性樹脂組成物からなる積層体であって、その表面の少なくとも一部分に熱可塑性樹脂組成物からなる被膜が形成され、かつ前記積層体と接着する他の成形品との接着強度（T）が 40℃において 10MPa 以上であり、かつ 140℃における接着強度（T）が 10MPa 未満であることを特徴とする積層体。

【請求項 2】 熱可塑性樹脂組成物には、融点もしくは軟化点のいずれかが 50～300℃の範囲内の熱可塑性樹脂を含有している請求項 1 に記載の積層体。

【請求項 3】 熱可塑性樹脂が、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、EVA 樹脂、ウレタン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂の群より選択される少なくとも 1 種である請求項 1 または 2 に記載の積層体。

【請求項 4】 熱硬化性樹脂組成物が、少なくともエポキシ樹脂を含有している請求項 1～3 のいずれかに記載の積層体。

【請求項 5】 熱可塑性樹脂組成物からなる被膜の平均厚みが、0.1～1000μm の範囲内である請求項 1～4 のいずれかに記載の積層体。

【請求項 6】 強化繊維の割合が、5～75 体積% の範囲内である請求項 1～5 のいずれかに記載の積層体。

【請求項 7】 強化繊維が、炭素繊維である請求項 1～6 のいずれかに記載の積層体。

【請求項 8】 平均厚みが、0.1～3mm の範囲内である請求項 1～7 のいずれかに記載の積層体。

【請求項 9】 ASTM D790 に基づく曲げ弾性率が、20GPa 以上である請求項 1～8 のいずれかに記載の積層体。

【請求項 10】 アドバンテスト法にて測定される周波数 1GHz における電波シールド性が、30dB 以上である請求項 1～9 のいずれかに記載の積層体。

【請求項 11】 少なくとも、熱硬化性プリプレグ積層体の表面の一部分に熱可塑性樹脂組成物を配置する積層工程と、熱硬化性樹脂の硬化反応と並行して熱可

塑性樹脂組成物を溶融し、被膜を形成させる加熱成形工程とからなることを特徴とする積層体の製造方法。

【請求項 12】請求項 1～10 のいずれかに記載の積層体（I）と、別の構造部材（II）とが一体に結合されてなる一体化成形品（III）。

【請求項 13】構造部材（II）が、金属材料である請求項 12 に記載の成形品。

【請求項 14】金属材料の表面の少なくとも一部分に、熱可塑性樹脂組成物からなる被膜が形成されて一体化されている請求項 13 に記載の一体化成形品。

【請求項 15】構造部材（II）が、請求項 1～10 のいずれかに記載の積層体である請求項 12 に記載の一体化成形品。

【請求項 16】構造部材（II）が、熱可塑性樹脂組成物からなる成形品である請求項 12 に記載の一体化成形品。

【請求項 17】熱可塑性樹脂組成物が、炭素繊維を強化繊維とする樹脂組成物である請求項 16 に記載の一体化成形品。

【請求項 18】構造部材（II）の体積固有抵抗率が、 $100\ \Omega \cdot \text{cm}$ 以下である請求項 13～17 のいずれかに記載の一体化成形品。

【請求項 19】一体化成形品（III）が、電気・電子機器、OA 機器、家電機器または自動車の部品、これらの内部部材およびこれらの筐体の中のいずれか 1 つに用いられる請求項 12～18 のいずれかに記載の一体化成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、マトリクス樹脂が連続した強化繊維で強化された FRP 製積層体およびその製造方法に関し、詳しくはこの積層体を用いた一体化成形品が、廃棄するときに、成形品を容易に剥離・分解ができ、再利用のための分別が極めて容易にできる積層体およびその製造方法を提供するものである。この積層体を用いた一体化成形品は電気・電子機器、OA 機器、家電機器または自動車の部品、内部部材および筐体などに用いられる。

【0002】

【従来の技術】

現在、電気・電子機器部品、自動車機器部品、パソコン、OA機器、AV機器、携帯電話、電話機、ファクシミリ、家電製品、玩具用品などの電気・電子機器の部品や筐体には、成形性、生産性、経済性に優れる繊維強化プラスチックが頻繁に使用されている。特に高い力学特性、軽量性、導電性が要求される場合は、その材料として炭素繊維を強化繊維とするCFRPが好ましく使用される。

【0003】

近年、自動車部材やパソコン、携帯電話、携帯情報端末やOA機器など電子機器の普及が促進され、かつ多種多機能化、携帯化が進むにつれて、軽量化、高剛性化、複雑形状化など要求特性が多様化するようになった。そこで、この多様な要求特性を満たすためにCFRPの特性を生かし、金属部材等と接合して一体的に保持した成形品が考案され初めている。このような異なる基質で成形された部材を一体化させた成形部材は、接合部における接着性とその機能上極めて重要な問題となり、従来より一体化方法として、成形品に接着剤を塗布し、接着させる一体化方法がとられていた。しかしながら、この従来方法の一体化成形品は使用済み後、異なった基質の成形品毎に分離することが困難で、それぞれを再利用することが極めて困難になるという問題があった。

【0004】

このような再利用可能な一体成形品として、特許文献1には、金属フレームと射出成形したリブをエポキシ樹脂系の塗料で接着した電子機器筐体が開示されているが、廃棄に際し、材料の再利用のための分別に問題があるだけでなく、コストアップの大きな要因となる。また、特許文献2には、金属板と合成樹脂成形体とを一体化した電磁波シールド筐体が開示されているが、これも前述したとおり廃棄に際し、樹脂成分と金属成分を分別することが容易でないという問題があった。

【0005】**【特許文献1】**

特開 2001-298277号公報（第1頁、第4行）

【0006】

【特許文献 2】

特開平 6-29684 号公報 (第 1 頁、第 7 行)

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、かかる従来技術の問題点を解消し、他の構造部材との接着性と物理的特性とに優れた積層体およびその製造方法並びにこの積層体を用いた一体化成形品を提供することを目的とする。また、これら部材は用済み後に容易に分解できて再利用可能なものであることをも目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは上記目的を達成すべく鋭意検討した結果、本発明の積層体と一体化させた成形品とすれば、上記課題を達成できることを見出した。

【0009】

すなわち、本発明の積層体は、熱硬化性のマトリクス樹脂に連続した強化繊維が層状に配置された熱硬化性樹脂組成物からなる積層体であって、その表面の少なくとも一部分に熱可塑性樹脂組成物からなる被膜が形成され、かつその被膜の前記積層体と接着する他の成形品との接着強度 (T) が 40℃において 10MPa 以上であり、かつ 140℃における接着強度 (T) が 10MPa 未満であることを特徴とする。

【0010】

また、本発明の積層体の製造方法は、少なくとも、熱硬化性プリプレグ積層体の表面の一部分に熱可塑性樹脂組成物を配置する積層工程と、熱硬化性樹脂の硬化反応と並行して熱可塑性樹脂組成物を溶融し、被膜を形成させる加熱成形工程とからなることを特徴とする。

【0011】

また、本発明の一体化成形品は、上記積層体 (I) と別の構造部材 (II) とが一体に結合されてなるもので、その用途は、電気・電子機器、OA 機器、家電機器または自動車の部品、内部部材および筐体などであり、優れた電磁波シールド性を有する。

【0012】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について、その一実施例に係る図面を参照しながら具体的に説明する。

【0013】

図1は、本発明の積層体（I）を天板とし、構造部材（II）を立ち壁部分として一体化して例えばパソコン筐体などの電磁波シールド成形品（III）とした例の全体斜視図である。

【0014】

図1において、本発明の電磁波シールド成形品（III）を構成する積層体（I）は、熱硬化性樹脂からなるマトリクス樹脂が連続した導電性繊維で強化された樹脂組成物であって、該積層体表面の少なくとも一部分に、後に詳述する熱可塑性樹脂組成物からなる被膜が形成されてなるものである。ここで積層体とは、力学特性を達成するために強化繊維の方向を変更した樹脂組成物シートが厚み方向に積層されたものをいう。また、この導電性繊維によって強化される形態は、積層体の少なくとも一方向に、長さが少なくとも10mm以上の連続した繊維が配列されている状態をいうのであって、必ずしも成形品全体にわたって連続した繊維である必要はなく、途中で分断されていても問題はない。具体的な導電性繊維の形態としては、フィラメント、クロス、UDクロス、UD、ブレイド、マルチフィラメントや紡績糸をドラムワインド等で一方向にひきそろえた形態の強化材等の形態が例示できるが、製造プロセス面の生産性の観点からは、クロス、UDが好適に使用できる。また、これらの強化形態は単独で使用しても、2種以上の強化形態を併用してもよい。

【0015】

積層体（I）に使用される導電性繊維としては、例えばアルミニウム繊維、黄銅繊維、ステンレス繊維などの金属繊維、ポリアクリロニトリル系、レーヨン系、リグニン系、ピッチ系の炭素繊維、黒鉛繊維などの単独で導電性を示す繊維の他に、ガラス繊維などの絶縁性繊維や、アラミド繊維、PBO繊維、ポリフェニレンスルフィド繊維、ポリエステル繊維、アクリル繊維、ナイロン繊維、ポリエ

チレン繊維などの有機繊維、およびシリコンカーバイト繊維、シリコンナイトライド繊維などの無機繊維が挙げられ、そして導電性繊維に導電体を被覆した繊維が挙げられる。導電体の被覆方法としては、例えば、ニッケル、イッテルビウム、金、銀、銅、アルミニウムなどの金属をメッキ法（電解、無電解）、CVD法、PVD法、イオンプレーティング法、蒸着法などにより少なくとも1層以上被覆する公知の方法が例示できる。

【0016】

これらの導電性繊維は単独で用いても、また、2種以上併用しても良い。中でも、比強度、比剛性、軽量性のバランスの観点から炭素繊維、とりわけ安価なコストを実現できる点でポリアクリロニトリル系炭素繊維が好適に用いられる。

【0017】

積層体（I）に使用される樹脂成分としては、成形品の剛性、強度に優れる熱硬化性樹脂が好ましい。かかる熱硬化性樹脂としては、例えば、不飽和ポリエステル、ビニルエステル、エポキシ、フェノール（レゾール型）、ユリア・メラミン、ポリイミド等や、これらの共重合体、変性体、および、2種類以上ブレンドした樹脂などを使用することができる。更に、耐衝撃性向上のために、上記熱硬化性樹脂にエラストマーもしくはゴム成分を添加してもよい。この中でも特にエポキシ樹脂が好ましい。

【0018】

積層体（I）上に皮膜状に形成される熱可塑性樹脂組成物としては、例えばポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、EVA樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリスチレン樹脂等やこれらの共重合体、変性体、および2種類以上のブレンドした樹脂などの樹脂組成物を使用することができ、中でもポリアミド樹脂が好ましい。これら樹脂組成物は融点もしくは軟化点を有するホットメルト樹脂である。この樹脂組成物の皮膜の平均厚みは、0.1～1000 μm であることが好ましく、1～200 μm が更に好ましく、10～50 μm がより好ましい。また、その融点または軟化点は、成形品の実用性から50℃以上が好ましく、また、熱硬化性樹脂を硬化させる温度において溶融していることが好ましいので300℃以下が好ましい。更に好ましくは100℃～250℃である。とりわ

け好ましくは150～220℃である。尚、融点はJIS K7121に準拠してDSCにより昇温速度10℃/分で測定した値である。また、軟化点はJIS K7206に準拠してピカッド軟化温度を測定した値である。連続した導電性繊維の割合としては、成形性、力学特性と電磁波シールド性の観点から5～75体積%が好ましく、10～65体積%がより好ましい。

【0019】

ところで、本発明の積層体(I)は、他の成形品と接着して一体化したときに、その接着強度が10MPa以上であって、且つ140℃における接着強度が10MPa未満にされていることが一つの特徴である。すなわち、一体化した成形品はその機能が主に発熱体を収納する筐体であることから、通常40℃近辺がその使用環境であり、その環境での使用に耐える接着強度として10MPa以上であることが好ましい。さらに好ましくは13MPa以上、より好ましくは18MPa以上である。さらに、本発明の積層体は140℃においての接着強度が40℃における接着強度よりも大きく低下することに特徴がある。すなわち、通常、大気雰囲気下(常圧、50%RH)における積層体のガラス転移点(T_g)は、およそ130～150℃の範囲であって、それ以上の温度においては力学特性等が低下し、一般的に使用しない温度領域である。従って、その温度領域においては特に接着強度を必要としないので、その温度領域において接着強度を下げ、積層体(I)と他の成形品(II)が分解しやすくしたことが本発明の大きな特徴である。分解しやすくなることによりマトリクス樹脂が熱硬化性樹脂からなる積層体の当該熱硬化製樹脂と、例えば熱可塑性樹脂との分別が容易となり、その結果、それぞれの再利用が極めて容易になる特徴を有する。

【0020】

本発明の積層体(I)の用途は、例えば電磁波シールド成形品として電気、電子機器の筐体形状に適合させるため、少なくとも1つの略平面部を有していることが望まれ、さらには積層体(I)の最大面積を持つ面の50%以上が略平面を形成していることがより望ましい。このように用途として電気、電子機器の筐体を想定した場合は、薄肉・軽量性の観点から、積層体(I)の平均厚みは0.1～3mmであることが好ましく、0.3～2mmであることがより好ましく、0

、4～1.6 mmであることがさらに好ましく、0.5～1.2 mmであることがとりわけ好ましい。ここで、積層体（I）の平均厚みは、上記略平面部における均等に分布した少なくとも5点の測定値の平均値である。なお、平均厚みの測定に当たっては、リブ部、ヒンジ部、凸凹部など意図的に形状を付与した部位は除くものとする。

【0021】

積層体（I）の投影面積は、成形品に適合できる大きさであれば特に制限はないが、一体化して筐体にする場合、電磁波シールド性を考慮して、筐体天面の大きさに準ずるほど好ましい。とりわけ、ノートパソコンの筐体に使用することを想定した場合、 200 cm^2 以上が好ましく、 400 cm^2 以上がさらに好ましく、 600 cm^2 以上がとりわけ好ましい。ここで、投影面積とは成形品の外形寸法から求めた成形品面の大きさを表す尺度である。

【0022】

また、本発明の積層体（I）は、優れた電磁波シールド性を有することから、積層体（I）のKEC法にて測定される周波数1 GHzにおける電波シールド性が30 dB以上である。好ましくは40 dB以上、さらに好ましくは50 dB以上である。ここでKEC法とは、（財）関西電子工業振興センターによる測定方法で、上下もしくは左右対称に分割したシールドボックスに試験片をはさみこんで、スペクトラムアナライザーにて電磁波の減衰度を測定するものである。試験にあたっては、成形品（I）の一部から適当な面積の平板に切り出したものを測定に供する。さらに、本発明が、電気、電子機器の筐体に使用されることを想定すると、成形品の破損、撓み、変形から実装する部材を保護するという観点から、積層体の剛性として繊維方向の曲げ弾性率は20 GPa以上であることが好ましい。より好ましくは30 GPa以上である。

【0023】

上記構成の本発明の積層体（I）は、次に述べる製造方法にて製造できる。

【0024】

本発明の積層体（I）の製造方法は、少なくとも、熱硬化性樹脂をマトリクス樹脂として含むプリプレグ積層体の表面の一部分に、熱可塑性樹脂組成物を配置

する積層工程と、次に熱硬化性樹脂組成物の硬化反応と並行して熱可塑性樹脂組成物を溶融、被膜形成させる加熱成形工程とからなる。すなわち、硬化前の熱硬化性樹脂組成物の表層に、熱可塑性樹脂を膜状に配置してから熱可塑性樹脂の融点以上で硬化させるのであり、これにより熱硬化性樹脂組成物と熱可塑性樹脂が良く接着した状態の積層体を得ることができる。この接着性が高い理由は、硬化反応前の熱硬化性樹脂組成物がエポキシ基など多数の官能基を有し、その官能基と熱可塑性樹脂の親和性が強く、強力に接着した状態で硬化することにより接着性が高くなると推定できる。したがって、熱硬化性樹脂組成物を硬化させた後に熱可塑性樹脂を溶融積層しても本発明の積層体を得ることは困難である。

【0025】

ここで、積層体（I）の具体的な製造方法としては、特に限定されるものではなく、ハンドレイアップ成形法、スプレーアップ成形法、真空バック成形法、加圧成形法、オートクレーブ成形法、プレス成形法、トランスファー成形法などの熱硬化樹脂を使用した公知の方法、およびプレス成形、スタンピング成形法などの熱可塑性樹脂を使用した公知の方法が挙げられる。とりわけ、プロセス性、力学特性の観点から真空バック成形法、プレス成形法、トランスファー成形法などが好適に用いられる。

【0026】

次に、本発明の一体化成形品（III）は、上記積層体（I）と、他の構造部材（II）とを一体化させてなるものである。すなわち、積層体（I）と構造部材（II）とが、熱可塑性樹脂組成物からなる被膜を介して接着されて一体化されているものである。すなわち、積層体を構成する熱硬化性樹脂組成物と熱可塑性樹脂が前述したように良好な接着性を示し、さらにその熱可塑性樹脂が接着剤として構造部材（II）と接着することに特徴がある。

【0027】

本発明における成形品（III）を構成する構造部材（II）は、特に制限はなく、アルミニウム、鉄、マグネシウム、チタンおよびこれらとの合金等の金属材料によるものでもよく、また、積層体（I）と同じ積層体同士を貼り付けたものでも良く、さらには熱可塑性樹脂組成物であっても良い。

【0028】

さらには、構造部材 (II) は、強化繊維で強化された熱可塑性樹脂組成物 (c) であることも好ましい。このような構造部材 (II) に使用される強化繊維としては、ポリアクリロニトリル系、レーヨン系、リグニン系、ピッチ系の炭素繊維、黒鉛繊維、ガラス繊維、アルミニウム繊維、黄銅繊維、ステンレス繊維などの金属繊維、シリコンカーバイド繊維、シリコンナイトライド繊維などの無機繊維が挙げられ、さらにこれらの繊維に導電体を被覆した繊維でもよい。

【0029】

これらの強化繊維は1種または2種以上を併用しても良い。中でも、比強度、比剛性、軽量性のバランスの観点から炭素繊維、とりわけ安価なコストを実現できる点でポリアクリロニトリル系炭素繊維が好適に用いられる。構造部材 (II) に使用される熱可塑性樹脂としては特に制限はなく、公知の樹脂を使用することができる。例えば、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリブチレンテレフタレート (PBT)、ポリトリメチレンテレフタレート (PTT)、ポリエチレンナフタレート (PEN)、液晶ポリエステル等のポリエステルや、ポリエチレン (PE)、ポリプロピレン (PP)、ポリブチレン等のポリオレフィンや、スチレン系樹脂の他や、ポリオキシメチレン (POM)、ポリアミド (PA)、ポリカーボネート (PC)、ポリメチレンメタクリレート (PMMA)、ポリ塩化ビニル (PVC)、ポリフェニレンスルフィド (PPS)、ポリフェニレンエーテル (PPE)、変性PPE、ポリイミド (PI)、ポリアミドイミド (PAI)、ポリエーテルイミド (PEI)、ポリスルホン (PSU)、変性PSU、ポリエーテルスルホン、ポリケトン (PK)、ポリエーテルケトン (PEK)、ポリエーテルエーテルケトン (PEEK)、ポリエーテルケトンケトン (PEKK)、ポリアリレート (PAR)、ポリエーテルニトリル (PEN)、フェノール系樹脂、フェノキシ樹脂、ポリテトラフルオロエチレンなどのフッ素系樹脂、更にポリスチレン系、ポリオレフィン系、ポリウレタン系、ポリエステル系、ポリアミド系、ポリブタジエン系、ポリイソプレン系、フッ素系等の熱可塑エラストマー等や、これらの共重合体、変性体、および2種類以上ブレンドした樹脂などであってもよい。更に耐衝撃性向上のために、上記熱可塑性樹脂にその他のエ

ラストマーもしくはゴム成分を添加した樹脂であってもよい。とりわけ、耐熱性、耐薬品性の観点からはP P S樹脂が、成形品外観、寸法安定性の観点からはポリカーボネート樹脂やスチレン系樹脂が、成形品の強度、耐衝撃性の観点からはポリアミド樹脂がより好ましく用いられる。

【0030】

構造部材 (II) を構成する熱可塑性樹脂組成物は、かかる熱可塑性樹脂に強化繊維が均一に分散していることが好ましい。成形性、強度、軽量性とのバランスの観点から、その好ましい組成としては、成分 (A) としての熱可塑性樹脂が25～95重量%、さらに好ましくは35～85重量%の範囲内であり、成分 (B) としての炭素繊維が5～75重量%、さらに好ましくは15～65重量%の範囲内である。

【0031】

分散している強化繊維の繊維長についても特に制限はないが、強化繊維の強度を効率よく発現させるには、繊維長は長い方が好ましい。成形性とのバランスの観点から、数平均繊維長100～1000 μm の範囲内が好適に用いられる。ここで、数平均繊維長の測定方法は、構造部材 (II) から分散している強化繊維のみを、無作為に少なくとも400本以上抽出し、その長さを1 μm 単位まで光学顕微鏡もしくは走査型電子顕微鏡にて測定してその平均長さを算出することにより行う。強化繊維の抽出方法としては、構造部材 (II) の一部を切り出し、樹脂成分を溶解させる溶媒によりこれを十分溶解させた後、濾過などの公知な操作により強化繊維と分離することができる。ただし、成形品を切り出す位置については、ウェルド周辺、ゲート周辺、リブ部、ヒンジ部および成形品端部は避けるものとする。

【0032】

さらに、構造部材 (II) を構成する熱可塑性樹脂には、要求される特性に応じ、本発明の目的を損なわない範囲で他の充填材や添加剤を含有しても良い。例えば、無機充填材、難燃剤、導電性付与剤、結晶核剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、制振剤、抗菌剤、防虫剤、防臭剤、着色防止剤、熱安定剤、離型剤、帯電防止剤、可塑剤、滑剤、着色剤、顔料、染料、発泡剤、制泡剤、カップリング剤など

が挙げられる。導電性付与剤としては、例えばカーボンブラック、アモルファスカーボン粉末、天然黒鉛粉末、人造黒鉛粉末、膨張黒鉛粉末、ピッチマイクロビーズ、気相成長炭素繊維、カーボンナノチューブなどが例示でき、これらは電磁波シールド性をより高める目的で好ましく使用される。

【0033】

かかる構造部材 (II) の熱可塑性樹脂組成物は、本発明の目的である電磁波シールド性を損なわない観点から体積固有抵抗が $100\ \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることが好ましく $70\ \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることがより好ましく、 $50\ \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることがさらに好ましい。

【0034】

構造部材 (II) における、熱可塑性樹脂に強化繊維を分散させる方法については、特に制限はなく、例えば熱可塑性樹脂と強化繊維を熔融混練する公知の方法で製造できる。特に限定されるものではなく、射出成形、押出成形およびプレス成形などの通常公知の方法が挙げられ、とりわけ射出成形が生産性が高く工業的に好適であり、かつリブ、ヒンジ、ボスを有する複雑な形状の成形品を容易に量産できることから好適に用いられる。

【0035】

前述したように本発明の成形品 (III) は、上記積層体 (I) と構造部材 (II) とを一体化させてなるものであるが、成形品 (III) の形状には特に制限はなく、曲面、リブ、ヒンジ、ボス、中空部を有していてもよい。また、成形品にはメッキ、塗装、蒸着、インサート、スタンピング、レーザー照射などにより表面加飾の処理が施されていてもよい。かかる成形品 (III) の用途としては電磁波シールド性を要求される分野があり例えば、パソコン、ディスプレイ、OA機器、携帯電話、携帯情報端末、ファクシミリ、コンパクトディスク、ポータブルMD、携帯用ラジオカセット、PDA (電子手帳などの携帯情報端末)、ビデオカメラ、デジタルスチルカメラ、光学機器、オーディオ、エアコン、照明機器、娯楽用品、玩具用品、その他家電製品などの電気、電子機器の筐体及びトレイやシャーシなどの内部部材やそのケース、機構部品、自動車や航空機の電装部材、内部部品などが挙げられる。とりわけ、本発明は電磁波シールド成形品としてその

優れた電磁波シールド性を生かして、電気、電子機器用の筐体や外部部材用に好適であり、さらには薄肉で広い投影面積を必要とするノート型パソコンや携帯情報端末などの筐体として好適である。かかる筐体として使用する場合、電磁波シールド性の観点から、成形品（I）が筐体の天面の少なくとも一部を構成することが好ましく、天面の投影面積の50%以上を構成することがさらに好ましく、天面の投影面積の70%以上を構成することがとりわけ好ましい。

【0036】

本発明の成形品（III）の特徴として、前述した積層体（I）の特徴を反映した高温雰囲気下での剥離・分解性がある。すなわち、接着一体化した成形品（II）が、間に介している熱可塑性樹脂膜の融点または軟化点以上にすることにより、熱可塑性樹脂膜が流動化状態になり接着剤としての機能が低下し、その結果、積層体（I）と構造部材（II）を容易に分解する事ができ、成形品（III）を廃棄するときにそれぞれの成形品毎に分離分別することが極めて容易になる。このことは廃棄した成形品を再利用するための労力を大幅に低減させることができる優れた特性であり、本発明が意図した性能を有することにある。

【0037】

本発明の成形品（III）の成形品の製造方法としては、例えば積層体（I）を構成する熱可塑性樹脂の融点以上のプロセス温度で構造部材（II）を貼り付け、次いで冷却することにより積層体（I）と構造部材（II）とを接合することで、接着と一体化を同時に達成できる。この場合のプロセス温度としては、構造部材（II）を成形するために必要な温度であれば特に制限ないが、少なくとも熱可塑性樹脂の融点以上であることが好ましい。成形品（I）と構造部材（II）を一体化させる手順としては、特に限定されるものではなく、成形品（I）を予め成形しておき構造部材（II）の成形と同時に両者を一体化させる工法（i）、構造部材（II）を予め成形しておき成形品（I）の成形と同時に両者を一体化させる工法（ii）、予め成形品（I）と構造部材（II）を別個に成形し、両者を一体化させる工法（iii）などの方法を用いることができる。また、一体化の具体的形式として本発明の方法以外に、嵌合や嵌め込みなどを併用して採ることも好ましい。

【0038】

従って、前記工法 (i) の具体例としては、成形品 (I) をプレス成形にて予め製造、所定のサイズに加工、後処理し、射出成形金型にインサートした後、構造部材 (II) を射出成形することで一体化させる方法が例示できる。

【0039】

また、前記工法 (ii) の具体例としては、成形品 (II) を射出成形にて予め製造、後処理したものをプレス金型にインサートし、次いで連続した導電性繊維の基材 (プリプレグ) をレイアップし、熱可塑性樹脂の融点以上の温度で真空バック成形することで一体化させる方法が例示できる。さらに、前記工法 (iii) の具体例としては、プレス成形にて予め製造、所定のサイズに加工、後処理した成形品 (I) と、射出成形にて予め製造、後処理した構造部材 (II) を (ii) と同様にして一体化させる方法が例示できる。かかる工法で一体化された本発明の成形品 (III) は、金属材料との一体化では実現できない軽量性が得られる。さらに、優れた接着力を発現し、熱硬化性樹脂組成物との一体化で問題となる材料間の剥離問題をも解決するものである。なお、本発明の成形品 (III) の製造方法は、これらの例示された工法、具体例によって限定されるものではない。

【0040】

さらに、一体化後も成形品 (III) の形態を維持する観点から、積層体 (I) と構造部材 (II) との接合面の少なくとも一部に接着層を有していることが好ましく、接合面面積の 50% 以上に接着層を有していることがより好ましく、接合面面積の 70% 以上に接着層を有していることがさらに好ましく、接合面の全面に接着層を有していることがとりわけ好ましい。

【0041】

【実施例】

以下に実施例と比較例を示すが、実施例及び比較例中に示された配合割合において特に注釈のない「%」は全て重量%を意味する。

【0042】

まず、成形材料および成形品の特性評価方法について以下に示す。

(1) 一体化成形品の接着強度 (T) の測定

図 3 は、本発明の一体化成形品 (III) の接着強度測定装置の模式図である。
まず、サンプル b として本発明の一体化成形品 (III) から積層体 (I) と接着して一体化している部分を切り出した。そして、このサンプルを測定装置の治具 a で固定し、両者の接着面から 90° 方向に引っ張った引張試験を行い、その最大荷重を接着面積で割って引張強度 (T) MPa を求めた。図の測定装置として“インストロン” (登録商標) 5 5 6 5 型万能材料試験機 (インストロン・ジャパン (株) 製) を使用して、以下の条件で測定した。

【 0 0 4 3 】

・環境 : 40°C と 140°C の 2 点の雰囲気下で測定した。

【 0 0 4 4 】

・引張速度 : 1.27 mm/分

成形品がインストロンのチャックに把持できるものはそのままチャックに挟み引張試験を行った。把持できないものは成形体に接着剤 (スリーボンド 1 7 8 2、株式会社スリーボンド製) を塗布し $23 \pm 5^\circ\text{C}$ 、 $50 \pm 5\% \text{ RH}$ で 4 時間放置して治具と接着させた。試験結果は接着して一体化した部分が引き剥がされる値のみを採用し、治具と成形品が引き剥がされた結果は削除した。

(2) 電磁波シールド性

K E C 法にて評価を行った。本発明の積層板 (I) から $120\text{ mm} \times 120\text{ mm}$ の平板 1 を切出して試験片とした。評価にあたり、試験片を絶乾状態 (水分率 0.1% 以下) とし、四辺に導電性ペースト (藤倉化成 (株) 製ドータイト) を塗布し、十分に導電性ペーストを乾燥させた。スペクトラムアナライザーにて周波数 1 GHz での電波シールド性 (dB) を測定し、電磁波シールド性とした。電波シールド性が高いほど、電磁波シールド性に優れていることを表している。

(3) 体積固有電気抵抗

本発明の構造部材 (II) から幅 12.7 mm × 長さ 65 mm の試験片を切り出し、絶乾状態 (水分率 0.1% 以下) で測定に供した。まず、試験片の両端の断面に導電性ペースト (藤倉化成株式会社製ドータイト) を塗布し、十分に導電性ペーストを乾燥させてから、その両面を電極に圧着し、電極間の電気抵抗値をデジタルマルチメーター (F L U K E 社製) にて測定する。前記電気抵抗値から測

定機器、治具等の接触抵抗を減じた値に、導電性ペースト塗布面の面積を乗じ、次いで、その値を試験片長さで除したものを体積固有電気抵抗値とした（単位は $\Omega \cdot \text{cm}$ ）。なお射出成形は、シリンダ温度 280°C 、金型温度 70°C にて行った。

（供試用熱可塑性樹脂製ペレット）

本発明の実施例および比較例に用いる熱可塑性樹脂組成物を以下の方法で製造した。日本製鋼所（株）TEX-30 α 型2軸押出機（スクリュー直径 30 mm 、 $L/D=32$ ）を使用し、東レ（株）製ナイロン6樹脂CM1001をメインホッパーより供給し、次いでその下流のサイドホッパーより東レ（株）チョップド炭素繊維トレカTS-12を供給し、バレル温度 260°C 、スクリュー回転数 150 rpm にて十分混練し、さらに下流の真空ベントより脱気を行った。供給は重量フィーダーにより炭素繊維の含有率が $30\text{ 重量}\%$ となるように調整した。熔融樹脂をダイス口（内径 5 mm ）より吐出し、得られたストランドを冷却後、カッターにて切断してペレット状の成形材料とした。

【0045】

得られたペレットを熱風乾燥で $90^\circ\text{C} \times 3\text{ hr}$ 、さらに真空乾燥で $80^\circ\text{C} \times 6\text{ hr}$ の乾燥を行い、水分率 0.1% 以下になるよう十分乾燥させた後、射出成形に供した。

（実施例1）

本発明の積層体の製造方法の一実施例を、図4の電気・電子機器用モデル筐体の分解斜視図を用いて説明する。

【0046】

図において、積層体（I）として次のものを作成した。すなわち、長さ 350 mm \times 幅 300 mm の炭素繊維織物（東レ（株）製トレカ織物CO6343）にエポキシ樹脂を含浸させた炭素繊維量 $57\text{ 体積}\%$ のプリプレグを積層し、さらにその最外面にナイロン系スパンボンド不織布シート（商品名：ダイナックLNS-0050 目付 50 g/m^2 、融点 135°C 呉羽化学社（株）製）を積層した。次いで真空バッグ成形し、 140°C で1時間加熱して硬化させ厚さ 0.9 mm の積層体（I）とした。この積層体の表面は不織布が熔融して膜状に付着して

おり、その膜厚は $25\ \mu\text{m}$ であった。

【0047】

次に日本製鋼所（株）製 J 350 E III 型射出成形機を用い、金型内に積層体（I）を載置し、上記供試用熱可塑性樹脂製ペレットの項で説明した熱可塑性樹脂を使用し、図 4 に示す構造部材（II）を射出成形した。得られた一体化成形品（III）は（I）と（II）が強固に一体に接合された筐体を得られた。

【0048】

そして、この筐体の弾性率、電磁波シールド性等を上述した方法で測定したところ、弾性率は $55\ \text{GPa}$ 、電磁波シールド性は $55\ \text{dB}$ 、成形品（II）である筐体立ち壁部の体積固有抵抗は $4.5\ \Omega \cdot \text{cm}$ であった。この筐体から一体化成形部分を切り出し、前述した測定方法で一体化成形品の接着性評価を行った結果、 40°C 雰囲気では $21\ \text{MPa}$ であり、さらに 140°C 雰囲気では $2\ \text{MPa}$ であった。

（実施例 2）

180°C 硬化型プリプレグを積層し、その最外層にナイロンフィルム（タイプ 1401 品番 80 厚み $80\ \mu\text{m}$ 、融点 215°C 東レ合成フィルム（株）製）を用いて 220°C で 50 分硬化させた以外は実施例 1 と同様にして厚さ $0.9\ \text{mm}$ の積層体（I）を得た。この積層体の表面はナイロンフィルムが熔融して膜状に付着しており、その膜厚は $65\ \mu\text{m}$ であった。この積層体から実施例 1 と同様にして筐体を成形し、強固に一体に接合された筐体を得られた。実施例 1 と同様にして筐体の弾性率、電磁波シールド性を測定したところ、弾性率は $54\ \text{GPa}$ 、電磁波シールド性は $53\ \text{dB}$ 、成形品（II）である筐体立ち壁部の体積固有抵抗は $4.0\ \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

この筐体の接着性評価を実施例 1 と同様に行った結果、 40°C 雰囲気では $15\ \text{MPa}$ でありさらに 140°C 雰囲気では $8\ \text{MPa}$ であった。

（比較例 1）

ナイロン系スパンボンド不織布を使用しなかった以外は全て実施例 1 と同様に実施した。その結果弾性率は $56\ \text{GPa}$ 、電磁波シールド性は $57\ \text{dB}$ 、立ち壁部の体積固有抵抗は $6.0\ \Omega \cdot \text{cm}$ であった。接着性は 40°C 雰囲気では $2\ \text{MPa}$

a、140℃では1MPaであった。

(比較例2)

ナイロン系スパンボンド不織布を使用しなかった以外は全て実施例1と同様にして積層体(I)を得た。また別に射出成形金型に積層体(I)の代わりに金属製のスペーサーを載置して実施例1と同様にして構造部材(II)を射出成形した。得られた積層体(I)と構造部材(II)に接着剤としてスリーボンド(株)製二液型アクリル系接着剤3921/3926を塗布し接着後、常温で24hr放置し接合した結果強固に接着した筐体を得られた。実施例1と同様にして評価した結果、弾性率は56GPa、電磁波シールド性は55dB、立ち壁部の体積固有抵抗は4.0Ω・cmであった。接着性は40℃雰囲気では25MPa、140℃では17MPaであった。

【0049】

実施例1～2、比較例1～2より以下のことが明らかになった。

【0050】

実施例1～2の一体化成形品は、二つの異なる樹脂組成物からなる成形品が強固に接着し、室温における接着性評価の値も優れている。また、実施例1～2は140℃雰囲気ではその接着性が大幅にダウンし、剥離分解しやすくなり、熱硬化性樹脂組成物と熱可塑性樹脂組成物が各々分別しやすく再利用性に優れていることが明らかである。比較例2のアクリル系接着剤で接着させた筐体は40℃での接着性には優れているが、140℃でもなお接着性が高く、各々の樹脂組成物に分解が困難であり分別して再利用が容易でない。

【0051】

【発明の効果】

本発明の積層体およびその製造方法並びに積層体を用いた一体化成形品は、高い力学特性、軽量性、電磁波シールド性を維持しながら、高い接着性で他の部材との一体化ができる。また、積層体と他の構造部材間が容易に剥離・分解ができるので、廃棄するときに成形品の再利用が極めて容易にできるという優れた効果を有する。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の一体化成形品（III）を電磁波シールド成形品である電子機器筐体とした一実施例の斜視図である。

【図 2】本発明の積層体（I）の斜視図である。

【図 3】本発明の一体化成形品（III）の接着強度測定装置の模式図である。

【図 4】本発明の電磁波シールド成形品（III）を電気・電子機器のモデル筐体とした一実施例の製造工程を説明するための分解斜視図である。

【符号の説明】

0 I：電磁波シールド成形品を構成する積層体（I）

II：電磁波シールド成形品を構成する構造部材（II）

III：電磁波シールド一体化成形品（III）

α ：熱可塑性樹脂組成物

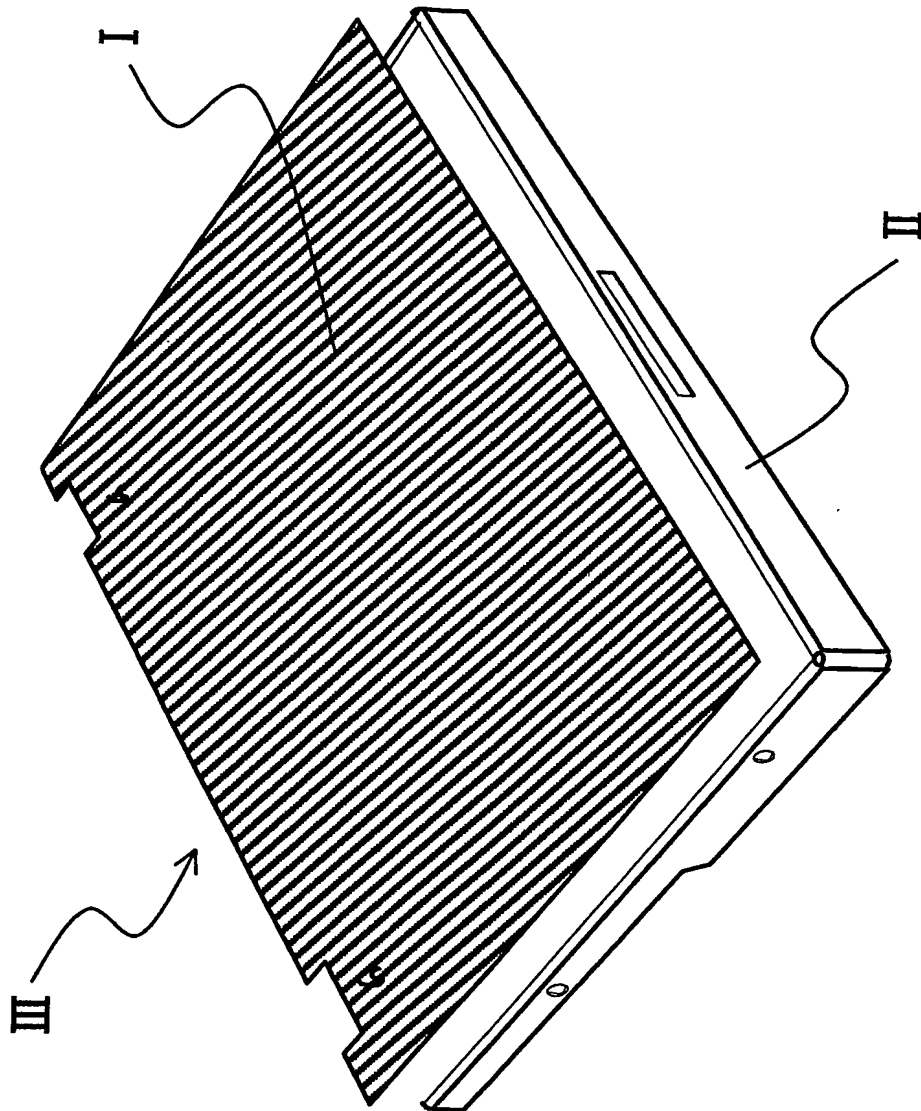
β ：硬化前の熱硬化性樹脂組成物

a：引張治具

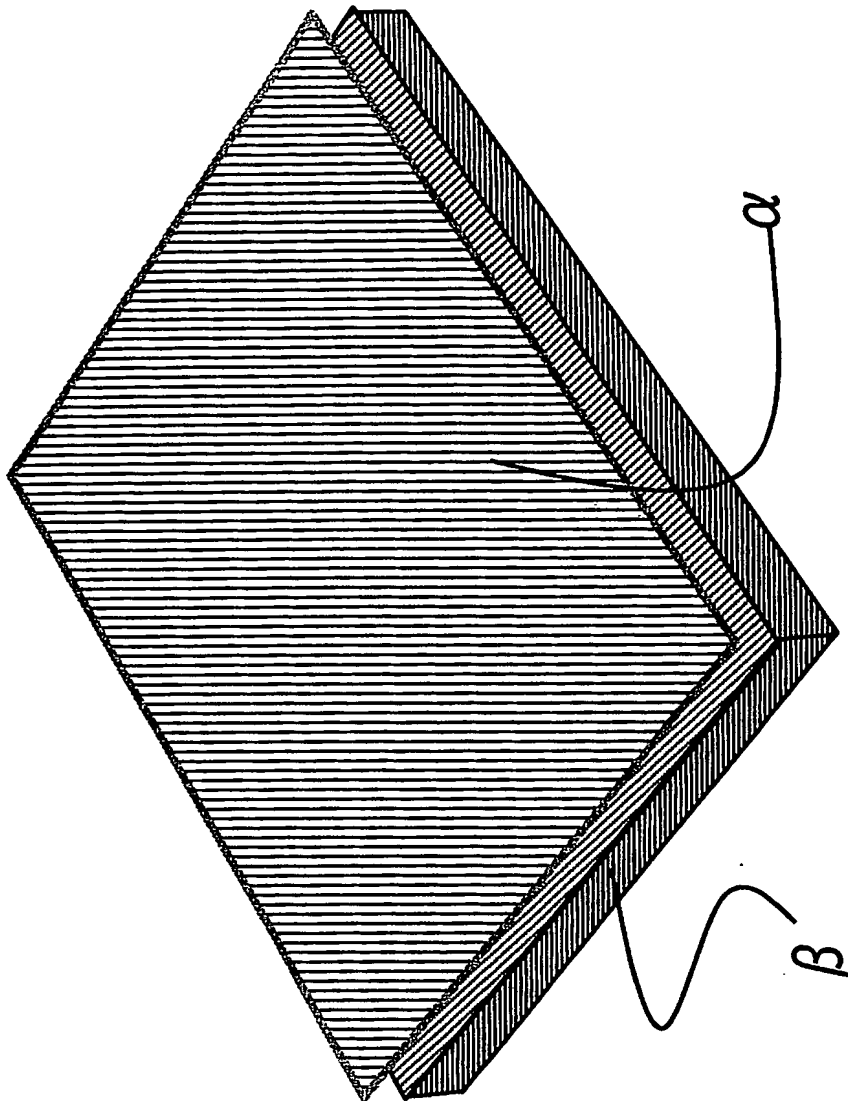
b：一体化成形品

【書類名】 図面

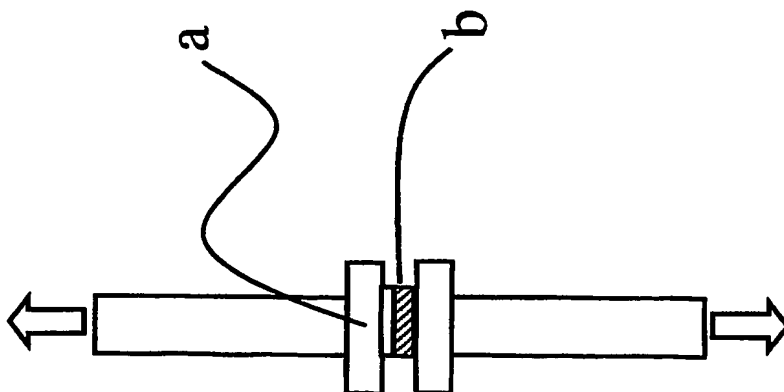
【図 1】



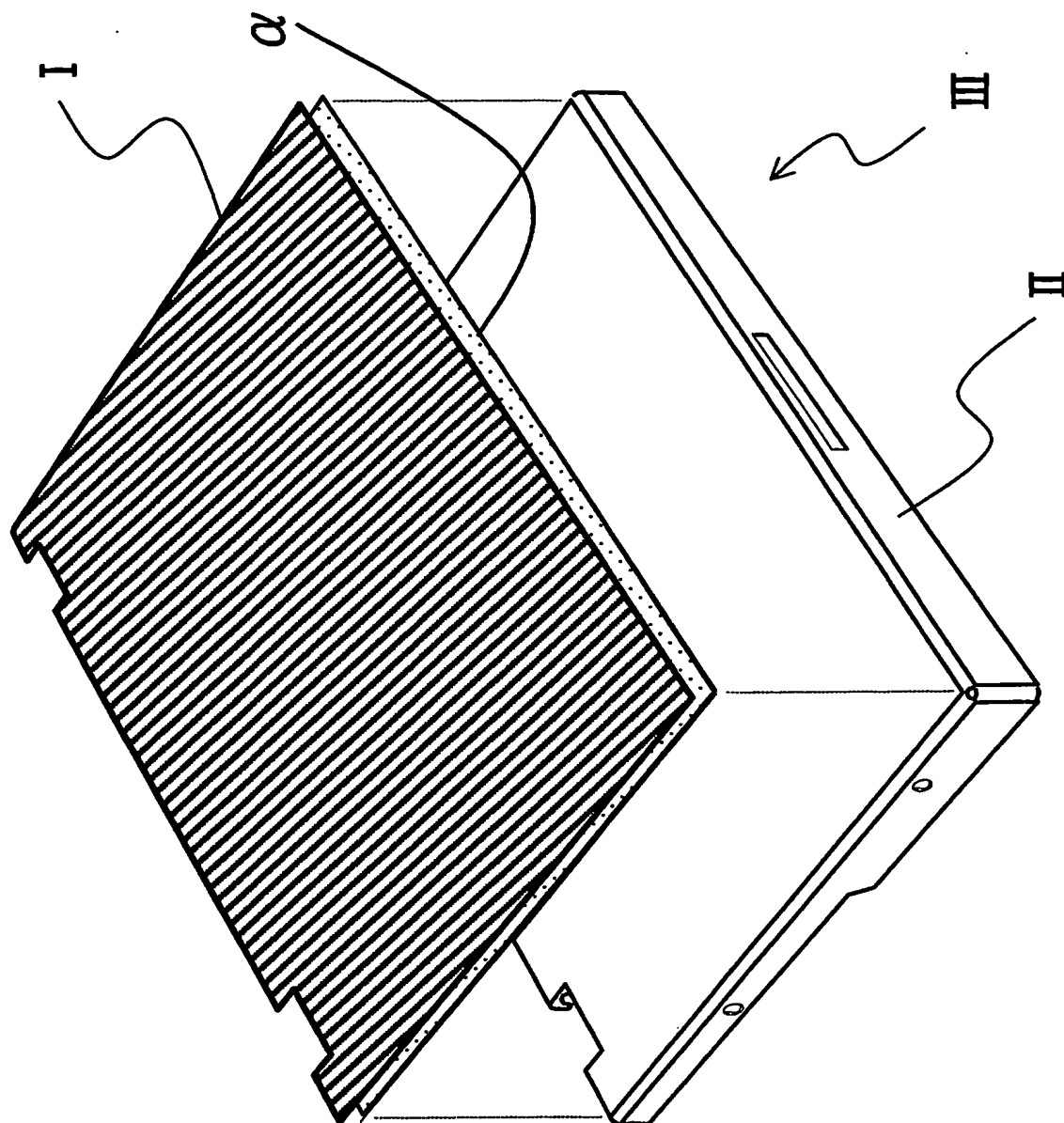
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【書類名】 要約書**【要約】**

【課題】 他の構造部材 (II) との接着性と物理的特性とに優れた F R P 製積層体 (I) およびこの積層体を用いた一体化成形品 (III) を提供すること。

【解決手段】 本発明の積層体 (I) は、熱硬化性のマトリクス樹脂に連続した強化繊維が層状に配置された熱硬化性樹脂組成物からなる積層体表面の一部分に、熱可塑性樹脂組成物からなる被膜が形成されてなる積層体であって、前記積層体と接着している他の成形品 (II) との接着強度 (T) が 4 0 ℃ において 1 0 M P a 以上であって、かつ 1 4 0 ℃ における接着強度 (T) が 1 0 M P a 未満である

ことを特徴とする。かかる積層体 (I) と他の構造部材 (II) とからなる一体化成形品 (III) は、用済み後に容易に分解できて再利用可能である。

【選択図】 図 1



特願 2003-043920

ページ: 1/E

出願人履歴情報

識別番号

[000003159]

1. 変更年月日

2002年10月25日

[変更理由]

住所変更

住所

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

氏名

東レ株式会社